

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-149341

⑬ Int.Cl.⁴B 29 C 65/48
B 32 B 15/08

識別記号

庁内整理番号

7365-4F
2121-4F

⑭ 公開 昭和61年(1986)7月8日

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の製造方法

⑯ 特 願 昭59-272014

⑰ 出 願 昭59(1984)12月25日

⑱ 発 明 者	田 中 厚 夫	徳山市江の宮町5番2号
⑱ 発 明 者	英 哲 広	下松市大字西豊井1963番地
⑱ 発 明 者	久 保 田 治 則	山口県熊毛郡熊毛町大字呼坂418番地の54
⑱ 発 明 者	乾 恒 夫	徳山市西北山7417番地
⑲ 出 願 人	東洋銅板株式会社	東京都千代田区霞が関1丁目4番3号
⑳ 代 理 人	弁理士 小林 正	

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムの片面に、水酸基、アミド基、エステル基、カルボキシ基、ウレタン基、アミノ基の1種以上を分子内に有する重合体組成物でかつ該重合体組成物が20℃において固形状で、かつ、タックフリーである該組成物を塗布した該フィルムを金属板にラミネートするに際し、該組成物塗布面が金属板に相接するようにラミネートしてなるポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の製造方法。

(2) 該組成物の塗布量が、乾燥重量で0.1~5.0g/m²である特許請求の範囲第1項記載のポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の製造方法。

(3) 二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムの該組成物塗布面を、220~260℃に加熱された金属板の片面あるいは両面にラミネート

することを特徴とした特許請求の範囲第1項記載のポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の製造方法。

(4) ラミネートロールの表面温度が80~200℃である特許請求の範囲第1項記載のポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の製造方法に関するものであり、更に詳しくは、片面に水酸基、アミド基、エステル基、カルボキシ基、ウレタン基、アミノ基の1種以上を分子内に有する重合体組成物を塗布した二軸配向ポリエステルフィルム(以下PET-BOフィルムとよぶ)を220~260℃に加熱された金属板の片面あるいは両面にラミネートしてなるポリエステル樹脂被覆金属板に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、製缶工業においては、ぶりき、電解クロム酸処理銅板、アルミニウムなどの金属板に一回

あるいは複数回にわたって塗装が行われてきた。このように複数回の塗装を施すことは、焼付工程が煩雑であるばかりではなく、多大な焼付時間を必要としていた。また、塗膜形成時に多量の溶剤成分を排出するため、公害面からも排出溶剤を特別の焼却炉に導き焼却しなければならないといった欠点を有していた。これらの欠点を解決するために熱可塑性樹脂フィルムを金属板にラミネートしようとする試みがなされてきた。一例としては、ポリオレフィンフィルムを金属板にラミネートしたもの（特開昭53-141786）、共重合ポリエステルフィルムを金属板にラミネートしたもの（特公昭57-23584）あるいは、ポリエステルフィルムを接着剤を用いて金属板にラミネートしたもの（特開昭58-39448）などがある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、ポリオレフィンフィルムラミ鋼板は耐食性、耐熱性に関して満足のいくものではなく、共重合ポリエステルラミ鋼板は、コストが高く実

ナレフタル酸の重縮合物であって、公知の押し出し機より押し出し加工後フィルム成型され、その後、縦、横二軸方向に延伸された後、熱固定工程を経たものであって、フィルム厚みとしては、特に制限するものではないが、5～50 μ mが好ましい。厚みが5 μ m以下の場合には、ラミネート作業性が著しく低下するとともに、十分な加工耐食性が得られない。一方、50 μ m以上となった場合は、製缶分野で広く用いられているエポキシフェノール系塗料およびポリエチレン、ポリプロピレンフィルムと比較した時経済的でない。

つぎに、PET-BOフィルムに塗布される重合体組成物としては、分子内に水酸基、アミド基、エステル基、カルボキシ基、ウレタン基、アミノ基の1種以上を含んだもので、かつ、該組成物が20℃において固形状でかつタックフリーである組成物が好ましい。これらの重合体組成物としては、一例として、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ナイロン樹脂、変性ビニル樹脂、ウレタン樹脂、ユリヤ樹脂、ポリエステル樹脂などがあげら

れる。重合体組成物の形態は特に規制するものではないが、薄膜塗装をするためには、ロールコート可能な溶液状態であることが好ましい。20℃においてタック性を有した重合体組成物を用いた場合、溶液状態でPET-BOフィルムに連続的に塗布し、ドライヤーオープンで十分に溶剤を蒸発せしめた後でも、該組成物が粘着性を示すため、フィルム巻き取り作業は可能であっても、巻きほどく作業は全く不可能となり実用には供し得ない。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、上記の問題点を解決すべく種々検討を重ねた結果、金属板の片面あるいは両面に、金属板と相接する面に特定の組成物を有したPET-BOフィルムを連続的にかつ高速にラミネートすることを特徴としたものである。本発明の方法で得られたポリエステル樹脂被覆金属板は、加工密着性、加工耐食性に優れるばかりではなく、レトルト処理のような熱水処理を施しても密着性が低下しない画期的なものである。以下、本発明の内容について詳細に説明する。まずPET-BOフィルムとしては、ポリエチレングリコールと

つぎに、PET-BOフィルムに該組成物を溶液状態で塗布後、ドライヤーオープンで乾燥させる工程も重要で、乾燥温度が60～150℃であることが好ましい。乾燥温度が60℃以下になった場合は溶剤離脱性が著しく低下し作業性が大幅に低下する。一方、乾燥温度が150℃以上になった場合は、重合体組成物の反応が乾燥工程中に著しく進み、その結果、後述の金属板への密着性が著しく低下してくる。

該重合体組成物をPET-BOフィルムに塗布する場合の希釈溶剤としては、特に限定するもの

ではないが、ドライヤーオープンでの乾燥性を考慮した場合、低沸点溶剤の方が好ましい。

該重合体組成物をPET-BOフィルムへ塗布する工程は、上述の内容で満足し得るものであるが、本目的に差支えない範囲で組成物に美観性を向上させるために染料などの着色剤を添加配合してもよい。

つぎに、重合体組成物の塗布厚みは、特に重要で乾燥重量として $0.1 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ が好ましく、さらには、 $0.5 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。ここで、塗布重量が 0.1 g/m^2 以下になった場合は、PET-BOフィルムへの連続塗布性に難点が生じ均一塗布が困難となる。一方、塗布重量が 5.0 g/m^2 以上になった場合は、金属板とPET-BOフィルムとを加熱一体化させた後、深絞り加工等の苛酷な加工を施すと密着力は低下する傾向にある。またPET-BOフィルムへの塗布後、ドライヤーオープンにおける溶剤離脱性も低下し作業性が著しく低下する。該組成物は、PET-BOフィルムに連続的に乾燥重量が $0.1 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ の範囲内に

塗布することは可能であるが、該組成物を連続的に箔状金属板に塗布することは、非常な制約を受け事実上困難である。

その理由としては、PET-BOフィルムに比べて金属板の形状が平坦性に欠け本発明のような薄膜塗布性が著しく低下するためである。また、プラスチックフィルムのコーターに比べ、金属板用コーターは設備費が高むなど種々の欠点を有している。

つぎに、本発明に用いられる金属板としては、シート状およびコイル状の鋼板、鋼箔、鉄箔およびアルミニウム板、アルミニウム箔または、該金属板に表面処理を施したものがあげられる。特に下層が金属クロム、上層がクロム水和酸化物の二層構造をもつ電解クロム酸処理鋼板、極薄錫めっき鋼板、極薄鉄錫合金被覆鋼板、極薄クロムめっき鋼板、ニッケルめっき鋼板、亜鉛めっき鋼板、クロム水和酸化物被覆鋼板、カルボキシル基等の極性基あるいはキレート構造を有した有機物処理鋼板、あるいは、リン酸塩処理、クロム酸塩処理

クロム-クロメート処理あるいは前述の有機物処理を施したアルミニウム板は、該重合体組成物との接着性に優れている。

つぎに、片面に該重合体組成物を塗布したPET-BOフィルムを金属板にラミネートする工程においては、 $220 \sim 260^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $230 \sim 255^\circ\text{C}$ に加熱された金属板の片面もしくは両面に、該重合体組成物の塗布面が金属板面に相接するようにラミネートする。ラミネート後は、急冷あるいは徐冷いずれのプロセスを経ても差し支えない。本発明の特徴の1つとして、ラミネート時に瞬時に密着力が出現し、一般に実施されているラミネート後の再加熱などの熱活性化処理を必要としない点があげられる。当然ラミネート後の再加熱処理を施しても差し支えないということはいふ迄もない。ここでラミネート温度が 220°C 以下になった場合は、ラミネート後の密着力は殆んどなく実用には供し得ない。一方、ラミネート温度が 260°C 以上になった場合、PET-BOフィルムの融点以上になり、PET-B

Oフィルムの配向結晶がくずれやすくなり、加工密着性、加工耐食性が低下する。

金属板を $220 \sim 260^\circ\text{C}$ 、好ましくは $230 \sim 255^\circ\text{C}$ の範囲内に加熱する方法としては、公知の熱風伝熱方式、抵抗加熱方式、誘導加熱方式ヒートロール伝熱方式などがあげられ、特に制限するものではないが、設備費、設備の簡素化を考慮した場合、ヒートロール伝熱方式が好ましい。

つぎに、PET-BOフィルムを金属板にラミネートする際のラミネートロールの表面温度も本発明における重要な因子である。すなわち、ラミネートロールの表面温度は $80 \sim 200^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $100 \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲内にコントロールしてやる必要がある。ラミネートロールの表面温度が 80°C 以下の場合は、ラミネート時に気泡が入りやすく、ひとたび気泡が入ると再加熱処理を施しても改善されない。これは、予めPET-BOフィルムに塗布された該組成物が、ラミネート工程において、金属板表面とPET-BOフィルムとの反応性が異なるためと考えられる。す

なわち、予めPET-BOフィルムに塗布された該組成物をラミネートする際、金属板表面は220～260℃の高温に加熱されており該組成物は容易に金属板表面と反応しやすくなる。一方、PET-BO側の温度は、ラミネートロールの表面温度が低ければ低い程、PET-BOフィルムと組成物界面の温度は低下し、重合体組成物とPET-BOフィルムとの反応性は低下してくる。従って、80℃以下のロール表面温度では、PET-BOフィルム表面に塗布された組成物が金属板とのみよく反応し、PET-BOフィルムとの反応性が小さいため、PET-BOフィルムから金属板へ転写され、その結果、組成物とPET-BOフィルムとの界面に気泡が入りやすくなるものと考えられる。

一方、ラミネートロールの表面温度が200℃以上になると、気泡等の発生は全くないが、PET-BOフィルムの二軸配向結晶がくずれやすくなり、加工耐食性が低下してくる。ラミネートロールの材質は、クロムめっきロール、セラミック

ロール、ゴムロールいずれも使用可能であるが、高速で美麗にラミネートするためには、ゴムロールが好ましい。ゴムロールのゴム材質については、特に規制するものではないが、熱伝導性、耐熱性に優れたシリコンロールが好ましい。

〔実施例〕

以下、実施例にて詳細に説明する。

実施例1

板厚0.21mmの冷延鋼板を70g/lの水酸化ナトリウム溶液中で電解脱脂し、100g/lの硫酸溶液で酸洗し、水洗した後、無水クロム酸60g/l、フッ化ナトリウム3g/lの溶液中で、電流密度20A/dm²、電解液温度50℃の条件下で陰極電解処理を施し、ただちに80℃の温水を用いて湯洗し乾燥した。このように処理された巾300mmの帯状電解クロム酸処理鋼板の両面に、つぎに示す条件で処理されたPET-BOフィルムを、つぎに示す条件で連続的にラミネートした。

PET-BOフィルム 25μm
(商品名：ルミラー 東レ(株)製)

塗布重合体組成物の乾燥塗布量 1.0g/m²
(エポキシ樹脂(エポキシ当量3000)80部)
バクレンゾール系レゾール 20部)
重合体組成物の乾燥温度 120℃
鋼板の加熱方法 ヒートロール加熱
ラミネート直前の鋼板温度 245℃
ラミネートロール シリコンロール
ラミネートロールの表面温度 max 164℃
ラミネート後の冷却方法 徐冷

実施例2

実施例1と同様の冷延鋼板を、実施例1と同様の前処理を施した後、硫酸銅25g/l、フェノールスルホン酸(60%水溶液)15g/l、エトキシ化α-ナフトールスルホン酸2g/lの電解液を用い、電流密度20A/dm²、電解液温度40℃の条件で、銅0.3g/m²の銅めっきを施し、水洗乾燥した。得られた巾300mmの帯状銅めっき鋼板の両面に、つぎに示す条件で処理されたPET-BOフィルムを、つぎに示す条件で連続的にラミネートした。

PET-BOフィルム 16μm
(商品名：ルミラー、東レ(株)製)

塗布重合体組成物の乾燥塗布量 1.5g/m²
(エポキシ樹脂(エポキシ当量2500)70部)
(ポリアミド樹脂(Versamid115)30部)
重合体組成物の乾燥温度 100℃
鋼板の加熱方法 ヒートロール加熱
ラミネート直前の鋼板温度 240℃
ラミネートロール シリコンロール
ラミネートロールの表面温度 max 190℃
ラミネート後の冷却方法 徐冷

実施例3

実施例1と同様の冷延鋼板を、実施例1と同様の前処理を施した後、塩化ニッケル(6水塩)40g/l、硫酸ニッケル(6水塩)250g/l、ホウ酸40g/lからなるワット浴を用いて、電流密度10A/dm²、浴温45℃の条件で、0.6g/m²のニッケルめっきを施した。水洗後、重クロム酸ソーダ30g/lの溶液中で、電流密度10A/dm²、電解液温度45℃の条件でクロメート処理

を施し、水洗、乾燥した。得られた巾300mmの帯状ニッケルめっき鋼板の両面に、つぎに示す条件で処理されたPET-BOフィルムを、つぎに示す条件で連続的にラミネートした。

PET-BOフィルム 50 μ m
(商品名: ダイヤホイル、ダイヤホイル(株)製)
塗布重合体組成物の乾燥塗布量 4.5 g/ μ m
(共重合ポリエステル樹脂(バイロン200)80部)
(ウレタン樹脂(コロネートL) 20部)
重合体組成物の乾燥温度 80℃
鋼板の加熱方法 ヒートロール加熱
ラミネート直前の鋼板温度 225℃
ラミネートロール シリコンロール
ラミネートロールの表面温度 max 90℃
ラミネート後の冷却方法 徐冷

実施例4

板厚0.30mmのアルミニウム板を30g/lの炭酸ソーダ溶液中で陰極電解脱脂し、水洗後、リン酸60g/l、クロム酸10g/l、フッ化ナトリウム5g/lからなる浴を用いて、浴温25℃

比較例1

実施例1と同様の鋼板、PET-BOフィルム重合体組成物を用いて、ラミネートロールの表面温度を除いて、他の条件は実施例1と同じ条件で連続的にラミネートした。

ラミネートロールの表面温度 max 65℃

比較例2

実施例1と同様の鋼板、PET-BOフィルム重合体組成物を用いて、ラミネートロールの表面温度を除いて、他の条件は実施例1と同じ条件で連続的にラミネートした。

ラミネートロールの表面温度 max 208℃

比較例3

実施例2と同様の鋼板、PET-BOフィルム重合体組成物を用いて、重合体組成物の乾燥塗布量を除いて、他の条件は実施例2と同じ条件で連続的にラミネートした。

エポキシ樹脂/ポリアミド樹脂の乾燥塗布重量
0.05 g/ μ m

比較例4

で浸漬処理後、水洗、乾燥した。得られた巾300mmの帯状アルミニウム板の両面に、つぎに示す条件で処理されたPET-BOフィルムを、つぎに示す条件で連続的にラミネートした。

PET-BOフィルム 12 μ m
(商品名: ルミラー、東レ(株)製)
塗布重合体組成物の乾燥塗布量 2.0 g/ μ m
(エポキシ樹脂(エポキシ当量3000)70部)
(ユリヤ樹脂 30部)
重合体組成物の乾燥温度 140℃
アルミニウム板の加熱方法 ヒートロール加熱
ラミネート直前のアルミニウム板の温度 250℃
ラミネートロール シリコンロール
ラミネートロールの表面温度 max 120℃
ラミネート後の冷却方法 徐冷

実施例4と同様のアルミニウム板、PET-BOフィルム重合体組成物を用いて、ラミネート温度を除いて、他の条件は実施例4と同じ条件で連続的にラミネートした。

ラミネート直前のアルミニウム板の温度 280℃

得られたポリエステル樹脂フィルム被覆金属板は、次に示す試験法で評価し、その結果を第1表に示した。

(1) 金属板のめっき量測定

発光X線法でめっき量、皮膜量を測定した。

(2) 金属板とポリエステル樹脂フィルムの接着力

ポリエステル樹脂フィルム被覆金属板を直径80mmの円板に打ち抜き、絞り比2.0で円筒状カップに絞り加工を施した後、100℃の沸騰水中で1hr熱水処理を施した後、胴部におけるポリエステル樹脂フィルムの剝離程度を、剝離なしを5点、全面剝離を1点として5段階に分けた。

(3) ポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の加

